

18

Óleos essenciais de espécies de eucaliptos

Ana Claudia da Silveira
Marcelo Lazzarotto

Introdução

O Brasil exportou o equivalente a 7,21 milhões de dólares em óleo essencial de eucalipto no ano de 2018. De 1997 até 2018 houve um aumento de exportação de 466%, enquanto isso a importação desse produto também aumentou nesse período, sendo que em 2018 representou 4,83 milhões de dólares. Nesse cenário, os países que mais importam do Brasil são Reino Unido e Espanha (Brasil, 2019).

Os óleos essenciais são misturas complexas formadas por compostos voláteis obtidos de plantas aromáticas. São utilizados por sua fragrância e atividades farmacológicas. Dentre suas características estão a lipossolubilidade e a densidade menor que a da água, o que favorece sua extração por diferentes tipos de destilação. Na planta, os óleos essenciais apresentam funções como a de mensageiros internos, defesa contra herbívoros e atração de insetos polinizadores. Os compostos que os constituem são sintetizados a partir das rotas sintéticas do mevalonato, pelas quais se obtém sesquiterpenos; e do metil-eritritol, para obtenção de mono e diterpenos (Figura 1) (Bakkali et al., 2008; Kirby; Keasling, 2009; Baser; Buchbauer, 2010).

Os óleos essenciais de eucalipto são ricos em compostos monoterpênicos. Dentre eles, podem-se citar hidrocarbonetos como o α -pineno; alcoóis, como linalool; éteres como o 1,8-cineol (também chamado de eucaliptol); além de aldeídos, cetonas, lactonas, entre outros (Bizzo et al., 2009; Regnault-Roger et al., 2011; Dhakad et al., 2017). Os óleos essenciais do gênero *Eucalyptus* apresentam atividades como antimicrobiana, acaricida, antifúngica, antioxidante e anti-inflamatória (Gould, 1997; Batish et al., 2008; Rantzsch et al., 2009; Dhakad et al., 2017).

As espécies mais utilizadas para produção de óleos essenciais são *Eucalyptus globulus*, *Corymbia citriodora* e *E. staigeriana* (Coppen, 2002; Vitti; Brito, 2003). Sendo que *E. globulus* é a principal fonte de 1,8-cineol, apesar de apresentar concentração inferior desse composto quando comparado ao de outras espécies. Contudo, essa espécie é cultivada para exploração da madeira e produção de celulose e, como consequência, a folha é aproveitada para a extração de óleo essencial (Coppen, 2002). No Brasil, o cultivo de *E. globulus* é realizado em pequena escala, pois se trata de uma espécie adaptada a regiões frias (Vitti; Brito, 2003).

Sabe-se que a natureza e a concentração individual dos constituintes do óleo essencial determinam a atividade do mesmo (Batish et al., 2008). Dentre os compostos presentes no óleo essencial de eucalipto e suas atividades de interesse farmacológico, podem-se citar o α -terpineol, que apresenta atividade analgésica, antimicrobiana, antinociceptiva, entre outras (Quintans-Júnior et al., 2011; Park et al., 2012), o limoneno que apresenta atividade antimicrobiana e antioxidante (Zahi et al., 2015; Bai et al., 2016), e o 1,8-cineol que pode contribuir no combate a micro-organismos patogênicos, tem ação antialérgica e anti-inflamatória (Juergens et al., 2004; Liapi et al., 2007; Batish et al., 2008). Portanto, o estudo com relação às diferenças entre os

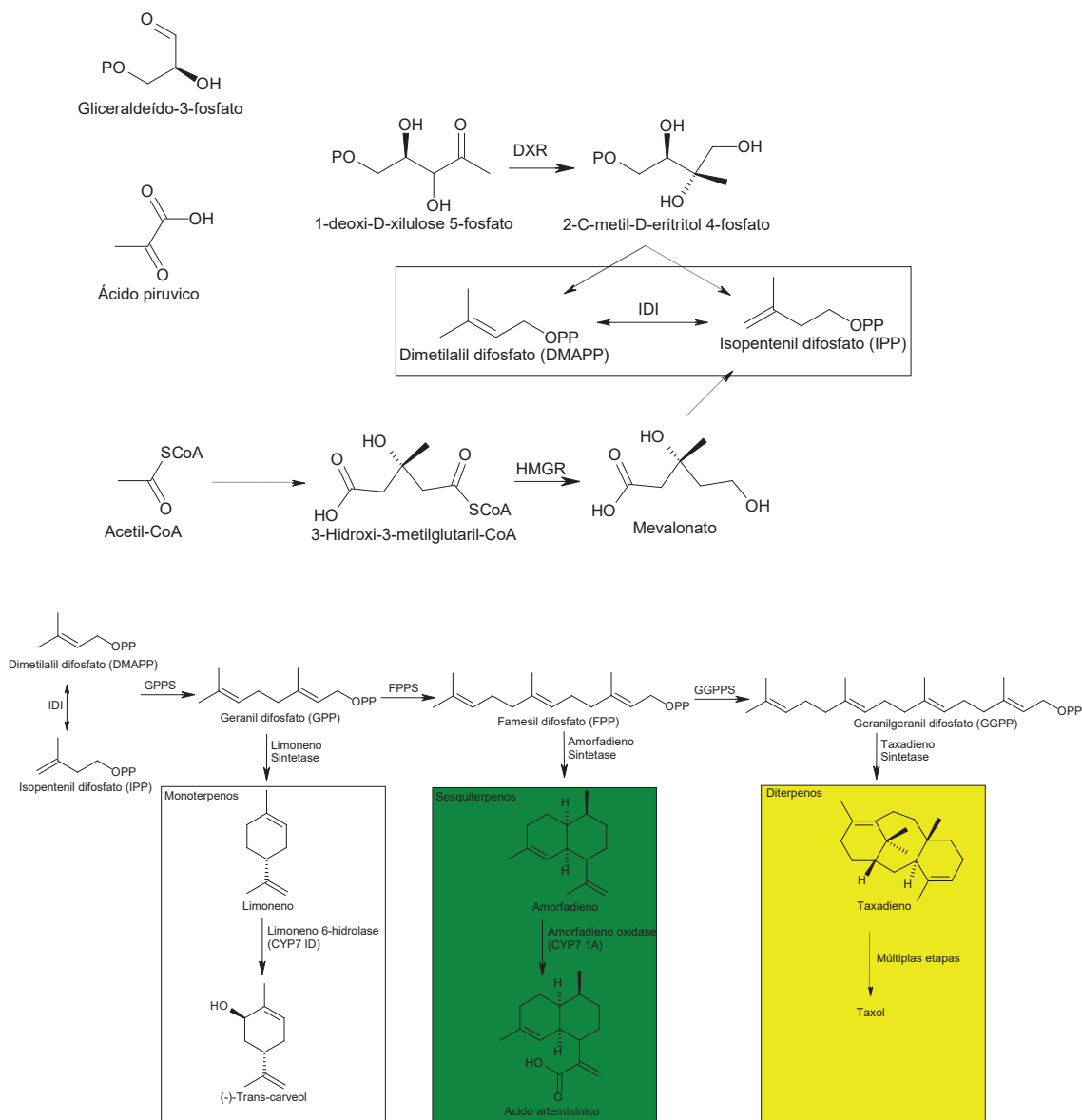


Figura 1. Resumo da rota biossintética de obtenção de mono, di e sesquiterpenos.

óleos essenciais de espécies e genótipos variados pode ser utilizado para escolha de plantios florestais, visando obter óleos essenciais direcionados a aplicações industriais.

Métodos de extração dos óleos essenciais

A técnica de extração de óleos essenciais deve ser escolhida conforme as características e os componentes de interesse da planta, implicando na qualidade do óleo essencial obtido. Essas misturas complexas podem ser extraídas por diferentes processos: destilação por arraste de vapor, hidrodestilação, enfloração (enfleurage), extração com solventes orgânicos, fluido supercrítico, líquido subcrítico e por micro-ondas. Dentre as técnicas mais convencionais para extração dos óleos essenciais das folhas de eucalipto estão a hidrodestilação, destilação por arraste de vapor e extração com solventes orgânicos (Aziz et al., 2018). A técnica de hidrodestilação comumente aplica o equipamento de Clevenger, que cria um sistema fechado, onde as perdas se tornam menores, por meio do processo de recirculação do vapor d'água (Santos et al., 2004). Trata-se de um aparelho que permite a determinação do óleo volátil e prevê uma leitura direta, sem extração preliminar com éter ou outros solventes, de acordo com a Figura 2. A planta permanece em contato com a água sob aquecimento e o vapor formado transporta o óleo volátil, que condensa e é coletado no tubo separador. A água é separada do óleo por densidade e retorna para o balão de destilação (Clevenger, 1928).

Na técnica de destilação por arraste de vapor, a planta não permanece em contato com a água, mas apenas com o vapor, que arrasta os componentes voláteis que são condensados posteriormente no condensador (Aziz et al., 2018). A extração com solventes orgânicos, assim como a técnica da enfloração, aplica o princípio químico de que “semelhante dissolve semelhante”. A enfloração é muito usada na fabricação de essências para perfumaria. Nessa técnica, as flores são mergulhadas a frio em ácidos graxos (ceras ou gorduras), a fim de extrair o seu óleo essencial (Salomé-Abarca et al., 2015). Na extração com solventes orgânicos, deve-se escolher o solvente conforme a necessidade, podendo optar por solventes com gradiente de polaridade desde o éter de petróleo até o etanol. O aparelho que geralmente é aplicado nessa técnica é o extrator de Soxhlet (Figura 3) (Aziz et al., 2018).

Foto: Ana Claudia da Silveira



Figura 2.
Equipamento de
Clevenger.



Foto: Ana Claudia da Silveira

Figura 3.
Equipamento de
Soxhlet.

Rendimento e densidade relativa de óleos essenciais de diferentes espécies de eucaliptos

A composição do óleo essencial, seu rendimento e qualidade dependem de fatores como a espécie, estação do ano, clima, localização, solo, idade das folhas coletadas, regime de fertilidade, método de secagem do material e método de extração utilizado (Batish et al., 2008; Aziz et al., 2018). Existe significativa diferença de rendimento de óleo essencial entre espécies de eucalipto nas mesmas condições, sugerindo importante influência de fatores genéticos. No entanto, segundo alguns autores, as características ambientais são o principal fator de influência no rendimento da extração, sendo que essas não afetam substancialmente a composição do óleo essencial (Li; Madden, 1995).

Em diferentes estudos realizados na Embrapa Florestas, foi observada variação dos rendimentos de extração de óleos essenciais de espécies de eucalipto, Tabela 1. Os valores de rendimento nesses estudos variaram de 0,78% para *E. robusta* cultivado em Colombo, PR, até 3,58% para *E. camaldulensis* cultivado em Vazante, MG. Segundo Vitti e Brito (2003), o rendimento dos óleos essenciais das principais espécies cultivadas para exploração do óleo essencial varia de 0,2% a 1%, com teores de seus componentes principais (1,8-cineol, felandreno, piperitona, citronelal, ácido de geranyl e citral) de 16% a 93%.

Cheng et al. (2009) extraíram óleo essencial de folhas frescas de *E. camaldulensis* e *E. urophylla*, com rendimentos de 0,57% e 2,19%, respectivamente, utilizando equipamento de Clevenger modificado. Estudo da Embrapa Florestas que utilizou extração por Clevenger comparou rendimento do óleo essencial obtido a partir de folhas secas de seis genótipos diferentes de eucaliptos cultivados em Vazante, MG, em parceria com a Votorantim. Foi observada grande diferença de rendimento nas extrações de diferentes clones de *E. camaldulensis*; *E. camaldulensis* x *E. tereticornis*; *E. urophylla*; e *E. urophylla* x *E. grandis*, conforme mostra a Tabela 1. Dentre os dois genótipos que apresentaram os maiores rendimentos, estão *E. camaldulensis* clone 07 e o híbrido *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100. O óleo essencial do clone I144 de *E. urophylla* x *E. grandis* obteve o menor rendimento dentre as amostras (0,81%), sendo observada grande diferença de rendimento entre os clones de mesmas espécies (Silveira; Fernandes, 2016). Também foi observado rendimento superior de *E. camaldulensis* (2,19%) em comparação a *E. pellita* (0,89%), espécies vizinhas cultivadas em Vazante, MG, provenientes de plantio seminal (Siqueira et al., 2016).

Tabela 1. Rendimento de extração e densidade relativa de amostras de óleos essenciais de *Eucalyptus* spp. estudados na Embrapa Florestas.

Amostra	Rendimento (%)	Densidade Relativa (g/mL)	Referência
<i>E. camaldulensis</i> (clone 07)	3,58	0,8787 ± 0,0013	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. camaldulensis</i> x <i>E. tereticornis</i> (clone 58)	1,72	0,8723 ± 0,0009	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. urophylla</i> (clone I224)	1,52	0,8470 ± 0,0017	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. urophylla</i> (clone 02)	1,02	0,8863 ± 0,0010	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i> (clone I144)	0,81	0,8590 ± 0,0020	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i> (clone GG100)	2,43	0,8896 ± 0,0020	Silveira e Fernandes (2016)
<i>E. pellita</i> de plantio seminal	0,89	0,8827 ± 0,0008	Siqueira et al. (2016)
<i>E. camaldulensis</i> de plantio seminal	2,19	0,8513 ± 0,0023	Siqueira et al. (2016)
<i>C. maculata</i>	-	0,9216 ± 0,0071	Denardin et al. (2017b)
<i>E. viminalis</i>	-	0,9092 ± 0,0056	Denardin et al. (2017b)
<i>E. tereticornis</i>	2,55	0,9041	Denardin et al. (2017a)
<i>E. dunni</i>	2,48	0,9092	Denardin et al. (2017a)
<i>E. benthamii</i>	1,21	0,9189	Denardin et al. (2017a)
<i>E. robusta</i>	0,78	0,8796	Denardin et al. (2017a)

Outro estudo comparou o rendimento da extração de óleo essencial de espécies cultivadas em Colombo, PR, sendo observado maior rendimento de *E. tereticornis* (2,55%) e *E. dunni* (2,48%) comparativamente às espécies *E. robusta* (0,78%), *E. benthamii* (1,21%) e *E. camaldulensis* (1,27%) (Denardin et al., 2017a).

Outra característica importante dos óleos essenciais é a densidade relativa (Tabela 1). A densidade relativa é um parâmetro que pode permitir a avaliação qualitativa preliminar da diferença de composição das amostras. Trata-se de uma análise simples e eficiente de caracterização, utilizada no controle de qualidade do óleo essencial do eucalipto e na escolha do equipamento de extração. Segundo as Normas da International Standard Organization (ISO), nº 3044-1997 (ISO, 1997) e nº 770-2002 (ISO, 2002), a densidade dos óleos essenciais de *C. citriodora* varia de 0,858 g/mL a 0,877 g/mL (20 °C), enquanto a densidade relativa especificada para óleos essenciais de espécies ricas em cineol é de 0,906 g/mL a 0,925 g/mL (ISO, 1997, 2002). Os óleos essenciais comerciais de *C. citriodora* e *E. globulus* apresentam densidades respectivas de 0,866 g/mL e 0,909 g/mL (25 °C) (Sigma-aldrich, 2019a, 2019b). Na literatura são observados estudos que relacionam a densidade relativa a características específicas de composição e atividade biológica dos óleos essenciais. Porter e Wilkins (1999) encontraram relação entre a densidade do óleo essencial de *Leptospermum scoparium* e *Kunzea ericoidese* com seu teor de sesquiterpenos e tricetonas, por exemplo.

Os óleos essenciais analisados na Embrapa Florestas apresentaram densidades relativas entre 0,8470 ± 0,0017 g/mL e 0,9216 ± 0,0071 g/mL, também sendo

observada variabilidade desse parâmetro entre as espécies e as origens dos eucaliptos estudados.

Características térmicas de óleos essenciais de diferentes espécies de eucaliptos

As análises térmicas permitem investigar propriedades da amostra em função da sua temperatura. Dessa forma, avalia-se o desempenho da amostra frente à variação de massa, perda de água livre e ligada, estabilidade térmica, grau de pureza, pontos de fusão, pontos de ebulição e transições vítreas. Metodologias de análise térmica para avaliação de óleos essenciais são desejáveis para as indústrias química e farmacêutica, pois permitem a comparação entre diferentes amostras (Hazra et al., 2004; Martins et al., 2011). São destacados os eventos de perda de massa, em função do tempo observados nas curvas termogravimétricas (TGA), já nos gráficos de análise térmica diferencial (DTA) são observadas as variações de energia envolvidas nas perdas de massa relativas ao gráfico de TGA (Figura 4). Dentre os resultados de DTA, obtém-se a faixa de temperatura em que os eventos acontecem e a temperatura dos picos observados. Destacam-se os eventos de maior intensidade, pois provavelmente se relacionam com a perda de massa da maior parte dos constituintes e com a estabilidade térmica da amostra (Ionashiro et al., 2014). Na Embrapa Florestas foram desenvolvidos diferentes estudos com o intuito de determinar curvas de perda de massa com o aumento da temperatura dos óleos essenciais de eucaliptos de diferentes espécies e clones.

Dentre os estudos realizados, foram observados dois eventos similares nas curvas de DTA dos óleos essenciais de *E. robusta*, *E. camaldulensis* e *E. tereticornis* estudados por Denardin et al. (2017a), sendo o primeiro evento o de maior intensidade, com temperatura final de 110 °C a 125 °C. O óleo essencial de *E. benthamii* apresentou dois eventos diferentes dos demais, sendo o segundo o de maior intensidade, ocorrendo entre as temperaturas de 120 °C e 195 °C. *E. dunnii* apresentou três eventos na curva de DTA, diferentemente das demais amostras.

As análises de óleos essenciais de *E. camaldulensis* clone 07, *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 e *E. urophylla* clone I224 apresentaram um evento na curva DTA com temperatura final entre 141 °C e 156 °C. Essas amostras apresentaram perda total de massa entre 124 °C e 156 °C. O clone 02 de *E. urophylla* e dois clones de *E. urophylla* x *E. grandis* (I144 e GG100) apresentaram dois eventos na curva de DTA, sendo as temperaturas iniciais e finais do segundo evento de 120 °C e 132 °C e 165 °C e 184 °C, respectivamente. Esses genótipos apresentaram perda total de massa entre 168 °C e 175 °C (Figura 3). Esse estudo relacionou os resultados de análises térmicas com a concentração de mono e sesquiterpenos, levando em conta que os monoterpenos apresentam ponto de ebulição em temperaturas inferiores. Dessa forma, foi observado

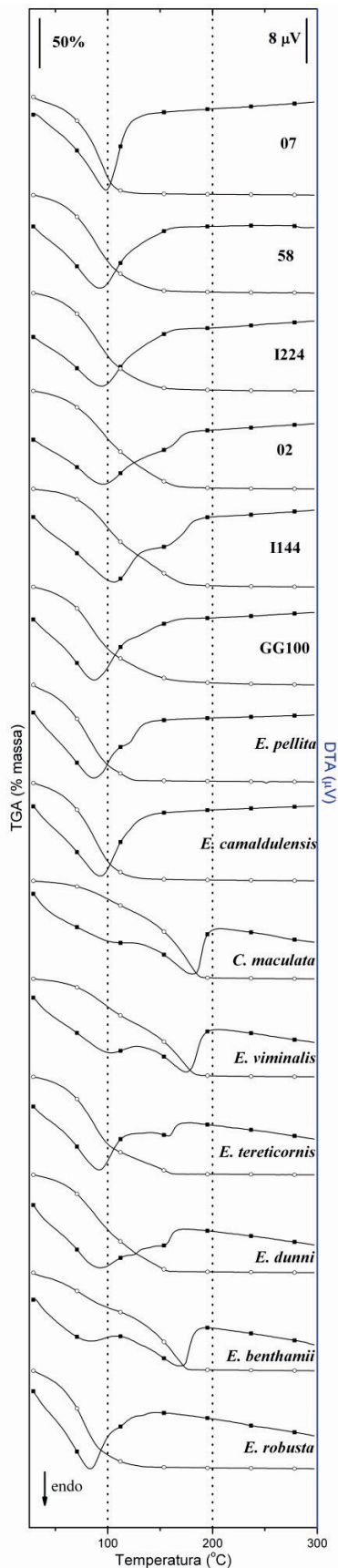


Figura 4. Curvas de TGA e DTA dos óleos essenciais de *E. camaldulensis* (clone 07), *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* (clone 58), *E. urophylla* (clone I224), *E. urophylla* (clone 02), *E. urophylla* x *E. grandis* (clone I144), *E. urophylla* x *E. grandis* (clone GG100), *E. pellita* de plantio seminal, *E. camaldulensis* de plantio seminal, *C. maculata*, *E. viminalis*, *E. tereticornis*, *E. dunni*, *E. benthamii* e *E. robusta*.

que as amostras com temperatura inferior de perda de massa devem apresentar maior concentração de monoterpenos (Silveira et al., 2016).

Quando comparadas as análises térmicas aplicadas às espécies *E. pellita* e *E. camaldulensis* provenientes de plantio seminal, observam-se também diferentes comportamentos de perda de massa. *E. pellita* apresentou perda de massa na faixa de temperatura de 68 °C a 180 °C e *E. camaldulensis* na faixa de 57 °C a 157 °C. Por meio da comparação da curva de TGA-DTA de *E. camaldulensis* com a curva obtida para o composto puro 1,8-cineol, é possível fazer relação preliminar de que esse composto está presente de forma majoritária na amostra dessa espécie (Siqueira et al., 2016).

Composição química de óleos essenciais de diferentes espécies de eucaliptos

A Cromatografia Gasosa (GC) permite analisar os óleos essenciais de folhas de eucalipto quanto à sua composição química. Quando essa técnica é acoplada à Espectrometria de Massas (MS), por exemplo, permite inclusive a elucidação da estrutura de compostos presentes nas amostras analisadas (Coppen, 2002). O equipamento, neste caso, é composto por um cromatógrafo, uma interface e o espectrômetro de massas com câmara de ionização e detector de massas (Collins et al., 2009). Dessa forma, GC-MS é utilizada para comparar a composição do óleo essencial de diferentes genótipos do mesmo gênero (Silva et al., 2003; Durand et al., 2011). Na Embrapa Florestas foram estudados os perfis cromatográficos de oito genótipos de eucaliptos (Figura 5). Os compostos presentes nos óleos essenciais de eucaliptos podem ser classificados como hidrocarbonetos monoterpênicos (Tabela 2), monoterpenos oxigenados (Tabela 3), hidrocarbonetos sesquiterpênicos (Tabela 4) e sesquiterpenos oxigenados (Tabela 5) (Silveira; Fernandes, 2016; Siqueira et al., 2016).

Monoterpenos são isoprenoides compostos por 10 átomos de carbono, ou 2 unidades de isopreno, que compreende a molécula de dimetil-alil-difosfato (DMAPP) e isopentenil-difosfato (IPP), por exemplo (Figura 1) (Kirby; Keasling, 2009). Os monoterpenos constituem a classe mais simples de terpenos e geralmente apresentam características organolépticas (como odor e sabor) importantes (Peter, 2006). Os óleos essenciais de todas as espécies de *Eucalyptus* são ricos em compostos monoterpênicos, que podem ser classificados em hidrocarbonetos, nos quais se destacam o α -pineno e d-limoneno, e oxigenados, nos quais se destacam 1,8-cineol e l- α -terpineol, por exemplo (Bizzo et al., 2009).

O d-limoneno é um hidrocarboneto monoterpênico encontrado de forma majoritária no óleo essencial de algumas espécies de eucalipto (Tabela 2). Ele é utilizado pela indústria de cosméticos, alimentos e produtos de limpeza (Bakkali et al., 2008).

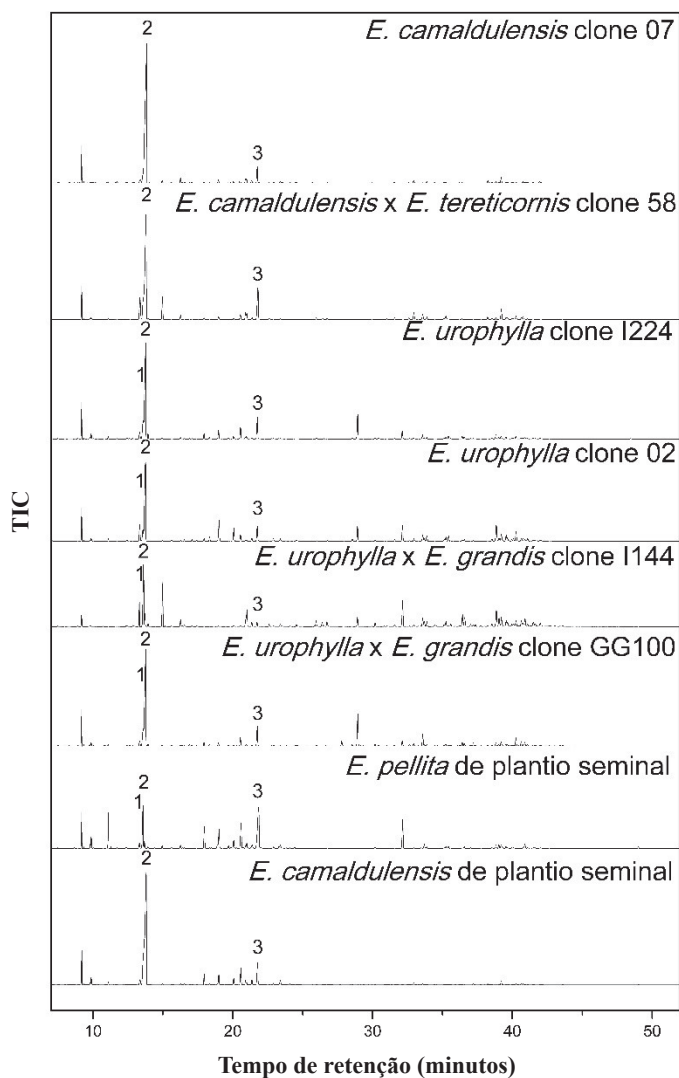


Figura 5. Cromatogramas obtidos por análise em GC-MS de óleos essenciais de *Eucalyptus* spp. Sendo d-limoneno (1), eucaliptol (2), l- α -terpineol (3). (*) TIC: Total ion count (a intensidade do sinal é proporcional ao teor da molécula avaliada).

Tabela 2. Hidrocarbonetos monoterpênicos dos óleos essenciais dos genótipos *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone 1224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Componentes	CAS#	Concentração dos componentes no óleo essencial (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
α -pineno	80-56-8	5,166	4,674	5,961	4,629	2,094	5,356	5,042	4,883
Fencheno	471-84-1	ND	ND	0,439	ND	ND	0,283	0,936	0,444
Canfeno	79-92-5	ND	0,390	1,220	0,651	0,115	0,775	2,678	1,509
(+)- β -pineno	127-91-3	0,196	0,255	0,544	0,122	ND	0,378	5,814	0,630
(-)- β -pineno	18172-67-3	ND	ND	ND	0,544	ND	ND	ND	ND
β -mirceno	123-35-3	0,229	0,073	0,084	ND	ND	ND	0,250	ND
α -felandreno	99-83-2	ND	0,108	ND	0,343	0,126	ND	ND	ND
p-cimeno	99-87-6	1,561	7,039	2,196	4,436	3,210	1,549	1,740	ND
d-limoneno	5989-27-5	ND	ND	7,747	4,049	17,814	6,970	12,687	ND
trans-ocimeno	3779-61-1	ND	ND	ND	ND	0,526	ND	ND	ND
γ -terpineno	99-85-4	ND	4,960	0,214	0,132	8,895	0,131	0,648	0,189
Terpinoleno	586-62-9	1,108	0,970	0,415	0,145	1,486	0,293	0,837	0,254
p-cimeno	1195-32-0	ND	ND	ND	ND	0,385		0,336	

*IR – Índice de Retenção.

*IR lit. – Índice de Retenção Encontrado na Literatura (Van Den Dool).

*ND – Não Detectado.

Tabela 3. Monoterpenos oxigenados dos óleos essenciais dos genótipos *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone I224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Componentes	CAS#	Concentração dos componentes no óleo essencial (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Amostras									
1,8-cineol	470-82-6	77,067	49,798	40,175	28,579	2,313	41,384	1,565	64,921
Óxido de cis-linalool	5989-33-3	ND	ND	ND	ND	ND	0,159	ND	0,087
Óxido de linalool	1365-19-1	0,088	ND	ND	0,099	0,127	ND	ND	ND
Óxido de α -pineno	1686-14-2	ND	0,119	0,126	ND	ND	0,385	ND	0,079
Fenchol	1632-73-1	0,170	0,353	1,313	0,701	ND	0,797	6,559	2,661
α -canfolenal	4501-58-0	0,047	0,082	0,495	1,135	ND	0,430	0,342	0,374
(-)-trans-pinocarveol	547-61-5	0,562	0,696	2,331	6,562	0,108	0,725	6,468	2,646
3-metilcanfenilol	465-31-6	ND	ND	0,257	0,122	ND	0,183	0,824	0,207
2,2,6-trimetil-3,5-heptanediona	7333-23-5	ND	ND	ND	0,134	ND	ND	ND	ND
Cloreto de bornila	464-41-5	ND	ND	ND	3,578	ND	ND	0,137	ND
Borneol	507-70-0	0,585	1,539	3,702	1,695	ND	2,408	ND	4,679
Terpinen-4-ol	562-74-3	0,990	1,405	0,706	0,249	4,312	0,400	1,308	0,537
l- α -terpineol	10482-56-1	4,273	10,925	7,187	4,548	1,075	6,402	22,932	6,545
Verbenona	80-57-9	ND	ND	ND	0,093	ND	ND	0,089	ND
trans-carveol	1197-07-5	ND	ND	ND	0,704	ND	0,220	1,116	ND
cis-carveol	1197-06-4	ND	ND	ND	0,090	ND	ND	0,141	0,148
α -felandreno-epóxido	72138-69-3	ND	ND	ND	0,158	0,530	ND	ND	ND
d-carvona	2244-16-8	ND	ND	ND	0,110	0,106	ND	0,157	0,270
Piperitona	89-81-6	ND	ND	ND	0,384	0,572	ND	ND	0,095
Acetato de bornila	76-49-3	ND	ND	0,331	0,142		0,176	ND	0,059
Carvacrol	499-75-2	ND	0,379	ND	0,248	1,457	ND	0,079	ND
Timol	89-83-8	ND	ND	ND	ND	1,383	ND	ND	ND
Geraniato de metila	2349-14-6	ND	ND	ND	ND	ND	1,509	ND	ND
Acetato de α -terpenila	80-26-2	ND	ND	8,045	3,956	2,329	10,903	ND	ND
Acetato de geranial	105-87-3	ND	ND	ND	ND	ND	0,329	ND	ND

*IR – Índice de Retenção.

*IR lit. – Índice de Retenção Encontrado na Literatura (Van Den Dool).

*ND – Não Detectado.v

Tabela 4. Hidrocarbonetos sesquiterpênicos dos óleos essenciais de *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone I224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Componentes	CAS#	Concentração dos componentes no óleo essencial (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
α -copaeno	3856-25-5	ND	ND	0,279	0,282	0,850	0,420	0,395	ND
β -elemeno	515-13-9	ND	ND	ND	0,079	0,101	ND	0,038	ND
Cariofileno	87-44-5	ND	ND	2,467	4,653	7,325	1,527	9,539	ND
β -gurjuneno	17334-55-3	0,080	0,477	ND	ND	ND	ND	ND	0,150
Aromadendreno	489-39-4	0,777	2,160	0,374	0,857	0,665	0,656	0,198	0,570
Humuleno	6753-98-6	ND	ND	0,371	0,586	1,250	0,320	1,248	ND
Aloaromadendreno	25246-27-9	0,260	0,676	0,442	1,559	1,225	0,441	0,440	0,085
Viridifloreno	21747-46-6	ND	1,156	ND	1,171	1,338	0,575	ND	0,110
Elixeno	3242-08-8	ND	ND	0,855	1,605	ND	0,318	0,673	ND
α -selineno	473-13-2	ND	ND	ND	ND	0,258	ND	ND	ND
β -guaieno	88-84-6	ND	ND	0,120	0,091	0,515	0,208	0,092	ND
γ -cadineno	39029-41-9	ND	0,089	ND	0,096	0,164	ND	0,044	ND
β -cadineno (-)	523-47-7	ND	0,184	0,823	0,489	ND	1,113	0,183	ND
δ -cadineno	483-76-1	ND	ND	ND	ND	3,341	ND	ND	ND
Calameneno	483-77-2	ND	ND	0,691	0,544	2,929	0,739	0,537	ND
Cadina-1,4-dieno	16728-99-7	ND	ND	0,126	0,067	0,535	0,239	0,410	ND
Cadaleno	483-78-3	ND	ND	ND	ND	0,203	ND	0,166	ND

*IR – Índice de Retenção.

*IR lit. – Índice de Retenção Encontrado na Literatura (Van Den Dool).

*ND – Não Detectado.

Tabela 5. Sesquiterpenos oxigenados dos óleos essenciais de *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone I224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Componentes	CAS#	Concentração dos componentes no óleo essencial (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Ledol	577-27-5	ND	0,266	ND	ND	ND	ND	0,060	0,074
Espatulenol	6750-60-3	0,452	ND	1,460	5,190	4,830	1,028	1,092	0,152
Globulol	489-41-8	1,633	3,032	0,942	2,397	3,012	1,477	1,605	1,226
Viridiflorol	552-02-3	0,067	0,455	0,630	ND	ND	ND	ND	0,095
Rosifoliol	63891-61-2	0,109	0,302	0,304	0,811	0,660	ND	ND	ND
Agarospírol	1460-73-7	ND	ND	ND	ND	ND	0,417	ND	ND
α -cadinol	481-34-5	ND	ND	ND	0,434	0,924	ND	0,204	ND

*IR – Índice de Retenção.

*IR lit. – Índice de Retenção Encontrado na Literatura (Van Den Dool).

*ND – Não Detectado.

Limoneno, α -pineno, p-cimeno e γ -terpineno já foram relacionados à atividade antimicrobiana do óleo essencial de eucalipto (Batish et al., 2008). Dentre as atividades farmacológicas testadas para o α -pineno isoladamente, esse composto apresentou resultado positivo para atividade antinociceptiva, antifúngica e antibacteriana (Adam et al., 1998; Him et al., 2008; Nissen et al., 2010).

Os monoterpenos oxigenados dos óleos essenciais de eucalipto compreendem alcoóis, como linalool e terpinen-4-ol; éteres como o 1,8-cineol; aldeídos como α -canfolenal e cetonas como a verbenona e piperitona (Tabela 4) (Bizzo et al., 2009; Regnault-Roger et al., 2011). O 1,8-cineol é o principal terpeno do óleo essencial de eucalipto de interesse industrial, sendo que as espécies cultivadas para seu uso terapêutico apresentam majoritariamente esse composto (Dhakad et al., 2017). Isto porque ele apresenta atividade antialérgica, anti-inflamatória e antimicrobiana (Juergens et al., 2004; Liapi et al., 2007; Batish et al., 2008). O α -terpineol é um monoterpeno oxigenado também encontrado dentre os compostos majoritários, em algumas espécies do gênero. Ele é principalmente utilizado na indústria de perfumaria e apresenta atividade farmacológica analgésica, antimicrobiana, antinociceptiva, entre outras (Quintans-Júnior et al., 2011; Park et al., 2012).

Sesquiterpenos são isoprenoides compostos por 15 átomos de carbono, ou seja, três unidades de isopreno (Figura 1) (Kirby; Keasling, 2009). Eles são menos voláteis e apresentam características organolépticas mais sutis quando comparados aos monoterpenos (Peter, 2006). Os sesquiterpenos do óleo essencial de eucalipto também podem ser classificados em hidrocarbonetos e oxigenados, dentre os quais foram encontrados apenas compostos com função álcool nas espécies estudadas pela Embrapa Florestas (Tabela 5). Dentre os hidrocarbonetos sesquiterpênicos do óleo essencial do eucalipto, destaca-se o cariofileno, presente em fragrâncias de cosméticos. Esse composto apresenta potencial anestésico e anti-inflamatório (Tabela 4) (Ghelardini et al., 2001; Fernandes et al., 2007).

Dentre os sesquiterpenos oxigenados, o globulol é um dos compostos que se destaca, apresentando atividade antifúngica e antibacteriana. É encontrado em grande quantidade em *E. globulus* (Tan et al., 2008).

Por meio da análise de GC-MS dos óleos essenciais obtidos de eucaliptos provenientes de seleção genética e cultivo seminal da Embrapa Florestas (Tabelas 2-5), é possível destacar as espécies que apresentam vantajosas concentrações de seus componentes majoritários. O 1,8-cineol foi o composto majoritário encontrado em todas as amostras, com exceção de *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 e *E. pellita*, cujos componentes majoritários foram d-limoneno (17,8%) e 1- α -terpineol (22,9%), respectivamente. Nos demais óleos essenciais, o 1,8-cineol foi encontrado nas concentrações de 28,6% a 77,1%. *E. camaldulensis*, *E. camaldulensis* x *E. tereticornis*, *E. urophylla* e *E. urophylla* x *E. grandis* apresentaram concentrações significativas de 1,8-cineol, com exceção do clone I144. O clone I144 e *E. pellita* apresentaram as

maiores concentrações de d-limoneno e *E. pellita* apresentou a maior concentração de l- α -terpineol. As estruturas dos compostos majoritários encontrados nesses estudos dos óleos essenciais de *Eucalyptus* spp. estão representadas na Figura 6.

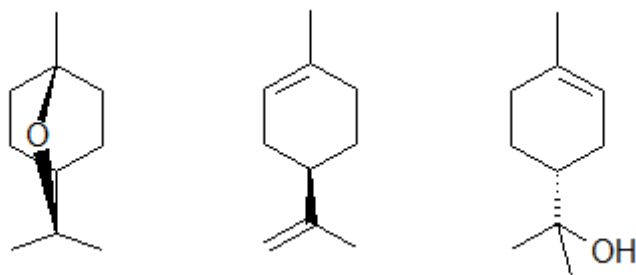


Figura 6. Compostos majoritários dos óleos essenciais de *Eucalyptus* spp. analisados quanto à sua composição pela Embrapa Florestas.

Nesse estudo, *E. camaldulensis* apresentou concentrações de 1,8-cineol superiores (77,1% e 65,0%) àquelas encontradas na literatura para essa espécie (20,6% - 58,9%) (Cimanga et al., 2002; Jemâa et al., 2013). *E. globulus* é a principal espécie explorada para obtenção de 1,8-cineol no mundo (Vitti; Brito, 2003). O óleo essencial dessa espécie apresentou aproximadamente 33,62% desse composto, inferior ao obtido para os clones 07, 58, I224, GG100 e *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal. O óleo essencial comercial de *E. globulus* apresentou 10,09% de d-limoneno, inferior ao valor obtido para o clone I144 e *E. pellita* (Kumar et al., 2012).

As concentrações dos compostos encontrados majoritariamente por grama de folha dos eucaliptos estudados são dispostas na Tabela 6. *E. camaldulensis* clone 07 apresentou a maior quantidade de 1,8-cineol por grama de folha, e também apresentou a maior porcentagem desse constituinte no óleo essencial (Tabela 3). Assim como *E. pellita* proveniente de plantio seminal, apresentou a maior quantidade de l- α -terpineol por grama de folha e porcentagem desse composto no óleo essencial. *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 apresentou quantidade de d-limoneno por grama de folhas inferior

Tabela 6. Quantidade de 1,8-cineol, d-limoneno e l- α -terpineol por grama de folha de *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone I224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Constituinte	Concentração por grama de folha (mg)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1,8-cineol	27,59	8,57	6,11	2,92	0,19	10,06	0,14	14,22
d-limoneno	N.D.	0,00	1,18	0,41	1,44	1,69	1,13	0,00
l- α -terpineol	1,53	1,88	1,09	0,46	0,09	1,56	2,04	1,43

àquela de *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100, apesar da sua porcentagem ser superior no óleo essencial do segundo clone.

Outra comparação que pode ser realizada a partir dos dados de GC-MS é a de predominância de classes moleculares (Tabela 7). Dentre as amostras de óleo essencial de eucaliptos analisadas, todas apresentaram maior concentração de monoterpenos em relação aos sesquiterpenos. A maior parte das amostras apresentou um monoterpeno como constituinte majoritário em concentrações de, no mínimo, 17,8%, aumentando significativamente a concentração dessa classe molecular, que já é conhecida por estar presente em abundância nos óleos essenciais deste gênero (Bizzo et al., 2009).

Tabela 7. Predominância das classes moleculares na composição dos óleos essenciais de *E. camaldulensis* clone 07 (1); *E. camaldulensis* x *E. tereticornis* clone 58 (2); *E. urophylla* clone I224 (3); *E. urophylla* clone 02 (4); *E. urophylla* x *E. grandis* clone I144 (5); *E. urophylla* x *E. grandis* clone GG100 (6); *E. pellita* proveniente de plantio seminal (7); *E. camaldulensis* proveniente de plantio seminal (8).

Classe molecular	Concentração em porcentagem (%) e quantidade de constituintes da classe*							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Monoterpenos	92 (13)	84 (17)	83 (20)	65 (28)	49 (20)	82 (23)	73 (22)	91 (20)
Sesquiterpenos	3 (7)	9 (10)	10 (14)	21 (17)	30 (18)	9 (14)	17 (17)	3 (8)
Outros	0	0	0,1 (1)	4 (3)	2 (5)	0,6 (2)	0,2 (2)	0

*Os números entre parênteses se referem a quantidade de constituintes da classe molecular.

Aplicações do óleo essencial de eucaliptos

O óleo essencial de eucalipto apresenta atividade antibacteriana, antioxidante, anti-inflamatória e pesticida, demonstrando ação contra fungos, insetos e plantas daninhas (Batish et al., 2008; Sebei et al., 2015; Luís et al., 2016; Zhou et al., 2016; Dhakad et al., 2017; Puig et al., 2019). Ele é explorado pela indústria farmacêutica para o tratamento de tosse e resfriados nas fórmulas de xaropes, banhos de vapor, pastilhas, pomadas, entre outras (Ray et al., 2015). Também é usado em produtos indicados como descongestionantes nasais e preparações para inalação (Dhakad et al., 2017). Existem diversas outras possíveis aplicações do óleo essencial de eucalipto, como: estimulante, antiviral, hepatoprotetor e adstringente, podendo também ser aplicado na cicatrização de queimaduras, úlceras dérmicas, feridas, no tratamento de diabetes, diarreia, câncer, enfisema, herpes, micoses, tuberculose, infecções do trato urinário, entre outras. Nas indústrias alimentícia e de produtos de limpeza, o óleo essencial do eucalipto pode ser aplicado como flavorizante e desinfetante (Sadlon; Lamson, 2010), sendo que a atividade antimicrobiana dos óleos de eucalipto é associada a compostos

como 1,8-cineol, limoneno, α -terpineol, p-cimeno, α -pineno, γ -terpineno e aromadendreno (Batish et al., 2008).

As espécies de eucalipto exploradas para a extração de óleo essencial, com fins terapêuticos apresentam majoritariamente 1,8-cineol (Dhakad et al., 2017). Esse composto tem a capacidade de inibir a produção de citocinas, o que explica sua ação antialérgica (Juergens et al., 2004). Além disso, o 1,8-cineol apresenta atividade anti-inflamatória, por inibir mediadores do processo inflamatório (Juergens et al., 2004; Liapi et al., 2007).

O d-limoneno, também encontrado de forma majoritária em algumas espécies de eucalipto, é aplicado em perfumes, cremes e sabonetes e pode ser usado como aditivo que contribui para o sabor de alimentos e aromatizante em produtos de limpeza (Bakkali et al., 2008; Dhakad et al., 2017). É utilizado terapeuticamente para dissolver cálculos biliares e aliviar azia, pois neutraliza a acidez e melhora o peristaltismo (Sun, 2007). O limoneno e o álcool perílico, ambos monoterpenos, podem prevenir câncer de mama, fígado, pulmão entre outros, além de ser estudada sua aplicação no tratamento de neuroblastomas e leucemias (Gould, 1997). Além disso, apresenta atividade antimicrobiana e antioxidante (Zahi et al., 2015; Bai et al., 2016).

Enquanto o α -terpineol, também encontrado em abundância no óleo essencial de algumas espécies do gênero, é utilizado na indústria de perfumaria (Khaleel et al., 2018). Apresenta como atividades farmacológicas: analgésica, antimicrobiana, antinociceptiva, entre outras (Quintans-Júnior et al., 2011; Park et al., 2012).

Diante das diferentes aplicações indicadas individualmente para cada composto, e dado que a composição é uma das características mais relevantes para o valor comercial do óleo essencial, estudos da composição do óleo essencial de eucaliptos podem auxiliar na escolha de espécies para plantios florestais.

Relação do óleo essencial de eucalipto com a resistência ao *Glycaspis brimblecombei* – Um estudo de caso

Glycaspis brimblecombei (Hemiptera: Aphalaridae), também chamado de psilídeo-de-concha, é um inseto que causa danos ao eucalipto que podem levar à diminuição do crescimento e morte. Mudanças nos compostos químicos da planta podem levar a maior ou menor susceptibilidade do eucalipto ao ataque desse inseto, portanto diferentes genótipos de *Eucalyptus* apresentam diferentes susceptibilidades a ele (Pereira et al., 2013; Camargo et al., 2014).

Estudos realizados pela Embrapa Florestas mostraram que espécies de eucalipto suscetíveis ao ataque do psilídeo podem apresentar menor concentração e variabilidade

de sesquiterpenos em seus óleos essenciais. Além disso, a ausência de compostos como β -guaieno, calameneno, α -copaeno, α - terpenil acetato, 1,4-cadinadieno, d-limoneno, cariofileno, metil-geranato, óxido de cis-linalool, acetato de geranila e agaruspirol pode estar relacionada a essa suscetibilidade (Silveira et al., 2016; Silveira; Fernandes, 2016). Complementarmente, a concentração de 1,8-cineol também pode apresentar importante influência sobre esse aspecto (Lucia et al., 2016; Siqueira et al., 2016).

Além disso, o perfil térmico de diferentes amostras de óleo essencial de eucalipto pode ser relacionado à sua suscetibilidade a pragas como o *Glycaspis brimblecombei*, uma vez que as diferenças dos comportamentos térmicos estão relacionadas à composição química dos óleos essenciais. Esse resultado pode subsidiar ou orientar a seleção de materiais genéticos visando a resistência ao ataque dessa praga florestal (Siqueira et al., 2016; Denardin et al., 2017a).

Cenário brasileiro para exportações e importações de óleos essenciais de eucaliptos

Historicamente, o Brasil tem exportado mais do que importado óleos essenciais de eucaliptos, em valor FOB, com exceção dos anos 2012 e 2013 (Figura 7). Em 1997 o Brasil exportava apenas 1,27 milhões de dólares e em 2018 esses valores passaram a 7,21 milhões de dólares, resultando em um aumento de 466% nas exportações. Já nas importações, o aumento foi de 157%, passando de 1,88 milhões de dólares em 1997, para 4,83 milhões de dólares em 2018 (Brasil, 2019).

Em série histórica, os países que têm representado a maior importância para as exportações são: Reino Unido, Espanha, Suíça, Estados Unidos, França, Alemanha, México e China (Figura 8). Desde 2014 as exportações somadas para o Reino Unido e a Espanha têm sido superiores a 56% de todo óleo essencial vendido ao exterior.

Enquanto os países que têm representado a maior importância para as importações são: China, Reino Unido, França, Paraguai, Estados Unidos, Espanha e Itália (Figura 9). Desde 2010 as importações somadas da China e do Reino Unido têm sido superiores a 55% de todo óleo essencial comprado do exterior. Nos anos de 2017 e 2018 as importações da China foram superiores a 51%.

Os valores pagos e recebidos pelo quilograma de óleo essencial de eucalipto têm mantido um equilíbrio entre os anos de 1997 e 2016. Desde 2017, os valores do quilograma pagos para importação são maiores que os valores recebidos nas exportações (Figuras 10, 11 e 12). Esse pode ser um indicativo que o mercado brasileiro está buscando óleos essenciais de melhor qualidade e está sugerindo uma necessidade de termos materiais mais adequados para atender o mercado interno brasileiro.

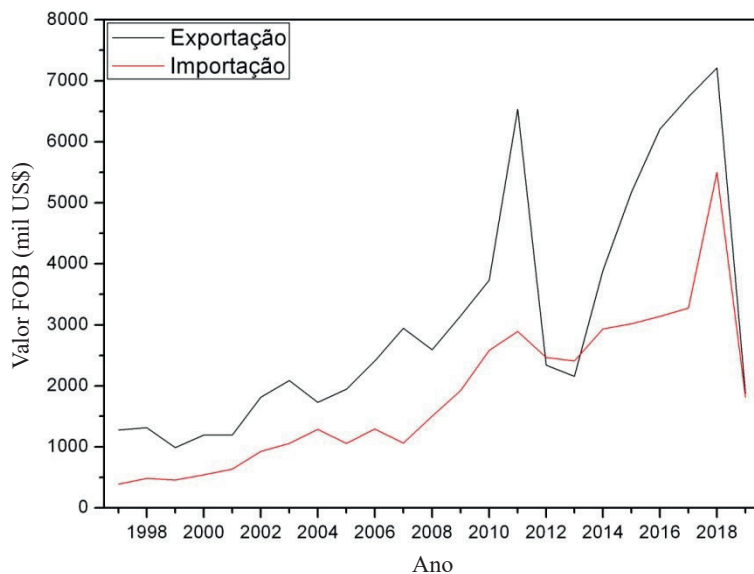


Figura 7. Cenário de exportações e importações de óleos essenciais de eucalipto desde 1997 a abril de 2019.

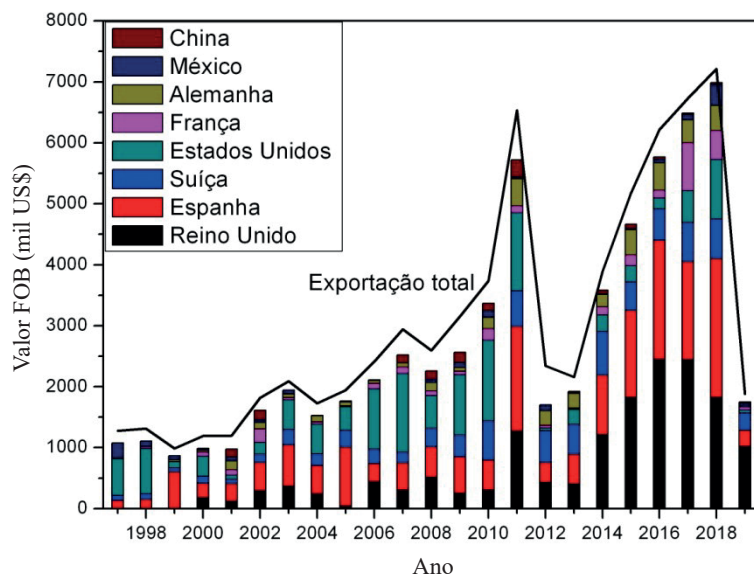


Figura 8. Principais exportadores de óleos essenciais de eucalipto ao Brasil, no período de 1997 a abril de 2019.

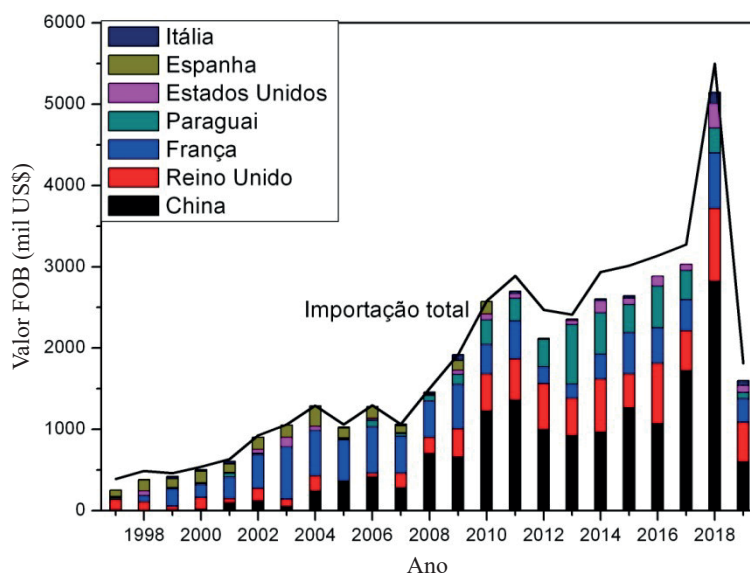


Figura 9. Principais parceiros comerciais que o Brasil importou óleos essenciais de eucalipto desde 1997 a abril de 2019.

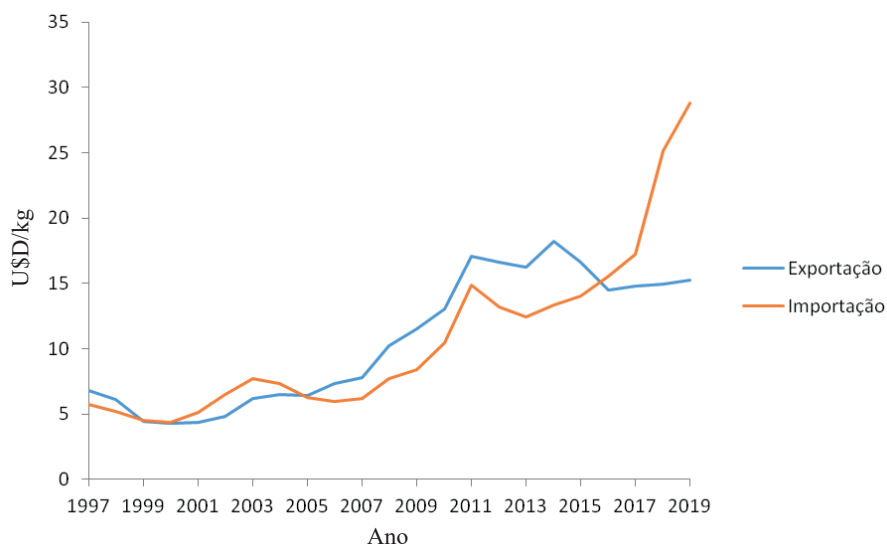


Figura 10. Valores pagos por kg de óleos essenciais de eucalipto, nas exportações e importações desde 1997 a abril de 2019.

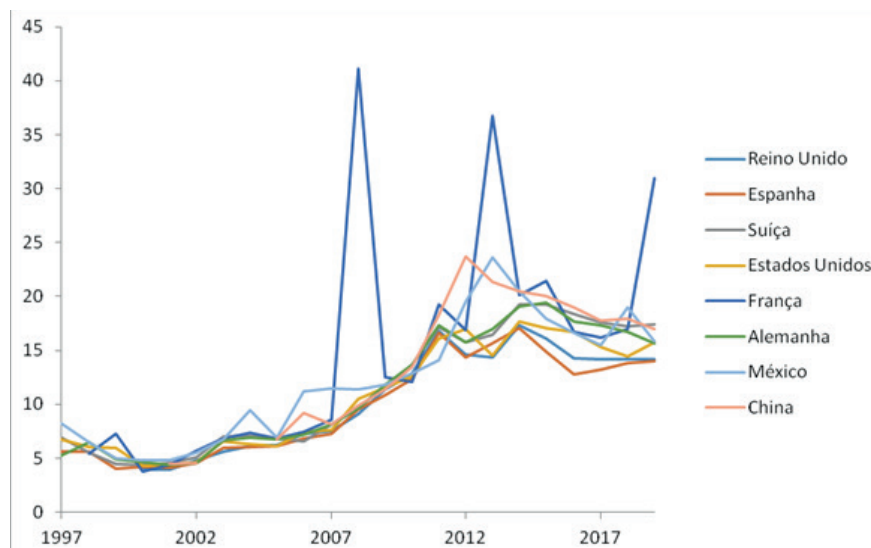


Figura 11. Valores pagos por Kg de óleos essenciais de eucalipto dos principais países que o Brasil exportou no período de 1997 a abril de 2019.

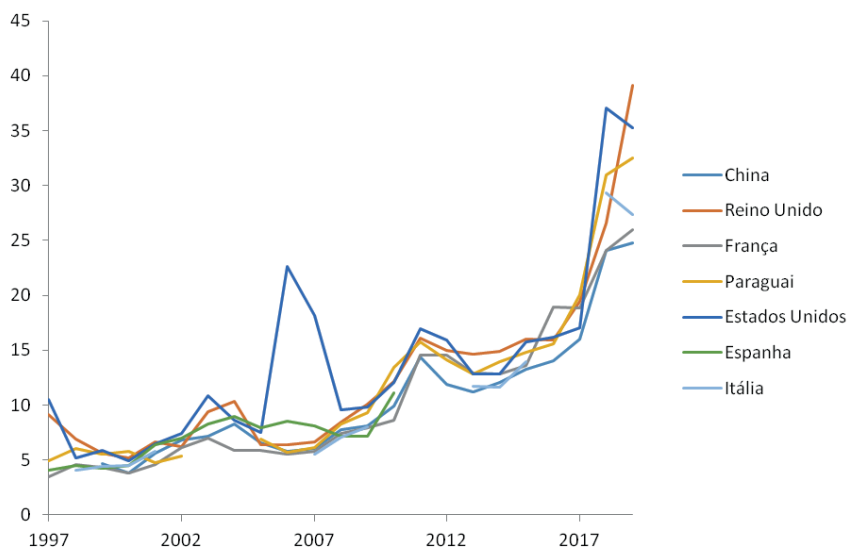


Figura 12. Valores pagos por Kg de óleos essenciais de eucalipto dos principais países que o Brasil importou no período de 1997 a abril de 2019.

Visão de futuro para os óleos essenciais de eucaliptos

As plantações de eucalipto ocupam 7,4 milhões de hectares (mais de 75% das florestas plantadas, sendo 41,9% na região Sudeste). No ano de 2017 foram produzidas 81.487 toneladas de folhas de eucalipto, representando rendimento de mais de 5 milhões de reais (IBGE, 2017). Desta forma, considerando um plantio de eucalipto 2 m x 3 m (1.666 árvores por hectare), com uma produção anual de folhas mínima de 10 kg/árvore ano e uma produtividade de óleo essencial mínima de 1%, temos um potencial de produção de óleos essenciais de folhas de eucalipto em plantios com outras finalidades de 160 kg/ha. Esses resultados de produtividade de óleos essenciais de eucalipto podem variar e serem melhorados por meio de melhoramento genético, adubação, melhoria de metodologia para extração desses produtos.

Dependendo da composição dos óleos essenciais de eucalipto, esses podem ser direcionados para finalidades diferentes, considerando as vantagens por serem produtos biodegradáveis e *eco-friendly*. No entanto, existe a demanda por mais estudos a respeito de métodos de obtenção para redução de custos e suas aplicações (Dhakad et al., 2018).

A composição dos óleos essenciais está associada ao material genético do qual é proveniente e ao processo de obtenção e purificação desses produtos. Contudo, são escassas informações da composição e aplicações dos óleos essenciais provenientes de espécies de eucaliptos e corímbias diferentes das tradicionalmente usadas para este fim. Por isso são necessárias avaliações e desenvolvimento de novas aplicações usando óleos essenciais de espécies de eucalipto cultivadas para fins madeireiros, que são a maioria. Dessa forma, o Brasil tem potencial para aumentar a geração de riquezas provenientes das espécies cultivadas para fins madeireiros.

Referências

- ADAM, K.; SIVROPOULOU, A.; KOKKINI, S.; LANARAS, T.; ARSENAKIS, M. Antifungal activities of *Origanum vulgare* subsp. *hirtum*, *Mentha spicata*, *Lavandula angustifolia*, and *Salvia fruticosa* essential oils against human pathogenic fungi. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 1739-1745, 1998. DOI: <http://doi.org/10.1021/jf9708296>.
- AZIZ, Z. A. A.; AHMAD, A.; SETAPAR, S. H. M.; KARAKUCUK, A.; AZIM, M. M.; LOKHAT, D.; RAFATULLAH, M.; GANASH, M.; KAMAL, M. A.; ASHRAF, G. M. Essential oils: extraction techniques, pharmaceutical and therapeutic potential: a review. **Current Drug Metabolism**, v. 19, 2018. DOI: <http://doi.org/10.2174/1389200219666180723144850>.
- BAI, J.; ZHENG, Y.; WANG, G.; LIU, P. Protective effect of D-Limonene against oxidative stress-induced cell damage in human lens epithelial cells via the p38 Pathway. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2016, p. 1-12, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1155/2016/5962832>.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils—a review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>.

BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. (ed.). **Handbook of essential oils: science, technology, and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

BATISH, D. R.; SINGH, H. P.; KOHLI, R. K.; KAUR, S. Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. **Forest Ecology and Management**, v. 256, n. 12, p. 2166-2174, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foreco.2008.08.008>.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

BRASIL. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. **Comex stat: exportação e importação geral**. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 15 maio 2019.

CAMARGO, J. M. M.; ZANOL, K. M. R.; QUEIROZ, D. L.; DEDECECK, R. A.; OLIVEIRA, E. B.; MELIDO, R. C. N. Resistência de clones de *Eucalyptus* ao Psilídeo-de-Concha. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 34, p. 91-97, 2014. DOI: <http://doi.org/10.4336/2014.pfb.34.77.504>.

CHENG, S. S.; HUANG, C. G.; CHEN, Y. J.; YU, J. J.; CHEN, W. J.; CHANG, S. T. Chemical compositions and larvicidal activities of leaf essential oils from two *Eucalyptus* species. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 452-456, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.038>.

CIMANGA, K.; KAMBU, K.; TONA, L.; APERS, S.; DE BRUYNE, T.; HERMANS, N.; VLIETINCK, A. J. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 79, n. 2, p. 213-220, 2002. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0378-8741\(01\)00384-1](http://doi.org/10.1016/S0378-8741(01)00384-1).

CLEVENGER, J. F. Apparatus for the determination of volatile oil. **The Journal of the American Pharmaceutical Association (1912)**, v. 17, n. 4, p. 345-349, 1928. DOI: <http://doi.org/10.1002/jps.3080170407>.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (org.). **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Ed da Unicamp, 2009. 453 p.

COPPEN, J. J. W. **Eucalyptus: the genus eucalyptus**. New York: Taylor & Francis, 2002.

DHAKAD, A. K.; PANDEY, V. V.; BEG, S.; RAWAT, J. M.; SINGH, A. Biological, medicinal and toxicological significance of *Eucalyptus* leaf essential oil: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, p. 833-848, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1002/jsfa.8600>.

DENARDIN, I. C.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; QUEIROZ, D. L. Caracterização térmica de óleos essenciais de eucalipto visando material genético resistente ao ataque de *Glycaspis brimblecombei*. In: SIMPÓSIO DE ANÁLISES TÉRMICAS, 8., Ponta Grossa, 2017. **Livro de resumos**. [Ponta Grossa: UEPG, 2017a]. p. 125-127.

DENARDIN, I. C.; LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. S.; QUEIROZ, D. L. Caracterização térmica e comparação da composição de óleos essenciais provenientes de folhas secas e frescas de eucalipto. In: SIMPÓSIO DE ANÁLISES TÉRMICAS, 8., Ponta Grossa, 2017. **Livro de resumos**. [Ponta Grossa: UEPG, 2017b]. p. 132-135.

- DURAND, N.; RODRIGUES, J. C.; MATEUS, E.; BOAVIDA, C.; BRANCO, M. Susceptibility variation in *Eucalyptus* spp. in relation to *Leptocybe invasa* and *Ophelimus maskelli* (Hymenoptera: Eulophidae), two invasive gall wasps occurring in Portugal. **Silva Lusitana**, v. 19, 2011.
- FERNANDES, E. S.; PASSOS, G. F.; MEDEIROS, R.; DA CUNHA, F. M.; FERREIRA, J.; CAMPOS, M. M.; PIANOWSKI, L. F.; CALIXTO, J. B. Anti-inflammatory effects of compounds alpha-humulene and (-)-trans-caryophyllene isolated from the essential oil of *Cordia verbenacea*. **European Journal of Pharmacology**, v. 569, p. 228-236, 2007. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ejphar.2007.04.059>.
- GHELARDINI, C.; GALEOTTI, N.; MANNELLI, L. D.; MAZZANTI, G.; BARTOLINI, A. Local anaesthetic activity of β -caryophyllene. **Il Farmaco**, v. 56, p. 387-389, 2001. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0014-827X\(01\)01092-8](http://doi.org/10.1016/S0014-827X(01)01092-8).
- GOULD, M. N. Cancer chemoprevention and therapy by monoterpenes. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, n. Suppl 4, p. 977, 1997. DOI: <http://doi.org/10.1289/ehp.97105s4977>.
- HAZRA, A.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D.; RIGA, A. Characterization of some essential oils and their key components: thermoanalytical techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 317-330, 2004. DOI: <http://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000017352.86803.6d>.
- HIM, A.; OZBEK, H.; TUREL, I.; ONER, A. C. Antinociceptive activity of alpha-pinene and fenchone. **Pharmacologyonline**, v. 3, p. 363-369, 2008.
- IBGE. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2017**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/22620-pevs-2017-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-chega-a-r-19-1-bilhoes-e-cresce-3-4-em-relacao-a-2016>>. Acesso em: 17 maio 2019.
- IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: fundamentos de termogravimetria e análise térmica diferencial: calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Êsper, 2014.
- ISO. International Organization for Standardization. **Crude or rectified oils of *Eucalyptus globulus* (*Eucalyptus globulus* Labill.)**. 2002. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/32028.html>>. Acesso em: 11 agosto 2019.
- ISO. International Organization for Standardization. **Oil of *Eucalyptus citriodora* Hook.** 1997. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/8134.html>>. Acesso em: 11 agosto 2019.
- JEMÂA, J. M. B.; HAOUEL, S.; KHOUJA, M. L. Efficacy of *Eucalyptus* essential oils fumigant control against *Ectomyelois ceratoniae* (Lepidoptera: Pyralidae) under various space occupation conditions. **Journal of Stored Products Research**, v. 53, p. 67-71, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jspr.2013.02.007>.
- JUERGENS, U. R.; ENGELEN, T.; RACKÉ, K.; STÖBER, M.; GILLISSEN, A.; VETTER, H. Inhibitory activity of 1, 8-cineol (eucalyptol) on cytokine production in cultured human lymphocytes and monocytes. **Pulmonary Pharmacology & Therapeutics**, v. 17, n. 5, p. 281-287, 2004. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.pupt.2004.06.002>.
- KHALEEL, C.; TABANCA, N.; BUCHBAUER, G. α -Terpineol, a natural monoterpene: a review of its biological properties. **Open Chemistry**, v. 16, p. 349-361, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1515/chem-2018-0040>.

- KIRBY, J.; KEASLING, J. D. Biosynthesis of plant isoprenoids: perspectives for microbial engineering. **Annual Review Plant Biology**, v. 60, p. 335-355, 2009. DOI: [http://doi.org/1543-5008/09/0602-0335\\$20.00](http://doi.org/1543-5008/09/0602-0335$20.00).
- KUMAR, P.; MISHRA, S.; MALIK, A.; SATYA, S. Compositional analysis and insecticidal activity of *Eucalyptus globulus* (family: Myrtaceae) essential oil against housefly (*Musca domestica*). **Acta Tropica**, v. 122, n. 2, p. 212-218, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.actatropica.2012.01.015>.
- LI, H.; MADDEN, J. L. Analysis of leaf oils from a *Eucalyptus* species trial. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 23, n. 2, p. 167-177, 1995. DOI: [http://doi.org/10.1016/0305-1978\(94\)00087-W](http://doi.org/10.1016/0305-1978(94)00087-W).
- LIAPI, C.; ANIFANTIS, G.; CHINOU, I.; KOUROUNAKIS, A. P.; THEODOSOPOULOS, S.; GALANOPOULOU, P. Antinociceptive properties of 1, 8-cineole and β -pinene, from the essential oil of *Eucalyptus camaldulensis* leaves, in rodents. **Planta Medica**, v. 73, n. 12, p. 1247-1254, 2007. DOI: <http://doi.org/10.1055/s-2007-990224>.
- LUCIA, A.; NASPI, C.; ZERBA, E.; MASUH, H. Infestation of *Glycaspis brimblecombei* moore on thirteen *Eucalyptus* species and their relationship with the chemical composition of essential oils. **Journal of Insects**, p. 1-7, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1155/2016/6340579>.
- LUÍS, A.; DUARTE, A.; GOMINHO, J.; DOMINGUES, F.; DUARTE, A. P. Chemical composition, antioxidant, antibacterial and anti-quorum sensing activities of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus radiata* essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 274-282, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.055>.
- MARTINS, P.; SBAITE, P.; BENITES, C.; MACIEL, M. Thermal characterization of orange, lemongrass and basil essential oils. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 463-468, 2011. DOI: <http://doi.org/10.3303/CET1124078>.
- NISSEN, L.; ZATA, A.; STEFANINI, I.; GRANDI, S.; SGORBATI, B.; BIAVATI, B.; MONTI, A. Characterization and antimicrobial activity of essential oils of industrial hemp varieties (*Cannabis sativa* L). **Fitoterapia**, v. 81, p. 413-419, 2010. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.fitote.2009.11.010>.
- PARK, S. N.; LIM, Y. K.; FREIRE, M. O.; CHO, E.; JIN, D.; KOOK, J. K. Antimicrobial effect of linalool and α -terpineol against periodontopathic and cariogenic bacteria. **Anaerobe**, v. 18, p. 369-372, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2012.04.001>.
- PEREIRA, J. M.; BALDIN, E. L. L.; SOLIMAN, E. P.; WILCKEN, C. F. Attractiveness and oviposition preference of *Glycaspis brimblecombei* Moore in *Eucalyptus* spp. **Phytoparasitica**, v. 41, p. 117-124, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1007/s12600-012-0268-7>.
- PETER, K. V. (ed.). **Handbook of herbs and spices**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2006. v. 3.
- PORTER, N. G.; WILKINS, A. L. Chemical, physical and antimicrobial properties of essential oils of *Leptospermum scoparium* and *Kunzea ericoides*. **Phytochemistry**, v. 50, p. 407-415, 1999. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0031-9422\(98\)00548-2](http://doi.org/10.1016/S0031-9422(98)00548-2).
- PUIG, C. G.; REVILLA, P.; BARREAL, M. E.; REIGOSA, M. J.; PEDROL, N. On the suitability of *Eucalyptus globulus* green manure for field weed control. **Crop Protection**, v. 121, p. 57-65, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cropro.2019.03.016>.
- QUINTANS-JÚNIOR, L. J.; OLIVEIRA, M. G. B.; SANTANA, M. F.; SANTANA, M. T.; GUIMARÃES, A. G.; SIQUEIRA, J. S.; DE SOUSA, D. P.; ALMEIDA, R. N. **Pharmaceutical Biology**, v. 49, n. 6, p. 583-586, 2011. DOI: <http://doi.org/10.3109/13880209.2010.529616>.

RANTZSCH, U.; VACCA, G.; DÜCK, R.; GILLISSEN, A. Anti-inflammatory effects of myrtol standardized and other essential oils on alveolar macrophages from patients with chronic obstructive pulmonary disease. **European Journal of Medical Research**, v. 14, n. 4, p. 1, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1186/2047-783X-14-S4-205>.

RAY, J.; GOYAL, P.; AGGARWAL, B. K. Approach of *Eucalyptus globulus* plant parts for human health safety and toxicological aspects. **British Open Journal of Plant Science**, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2015.

REGNAULT-ROGER, C.; VINCENT, C.; ARNASON, J. T. Essential oils in insect control: low-risk products in a high-stakes world. **Annual Review of Entomology**, v. 57, p. 405-424, 2011. DOI: <http://doi.org/10.1146/annurev-ento-120710-100554>.

SADLON, A. E.; LAMSON, D. W. Immune-modifying and antimicrobial effects of *Eucalyptus* oil and simple inhalation devices. **Alternative Medicine Review**, v. 15, n. 1, p. 33-43, 2010.

SALOMÉ-ABARCA, L. F.; SOTO-HERNÁNDEZ, R. M.; CRUZ-HUERTA, N.; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, V. Chemical composition of scented extracts obtained from *Calendula officinalis* by three extraction methods. **Botanical Sciences**, v. 93, n. 3, p. 633-638, 2015. DOI: <http://doi.org/10.17129/botsci.143>.

SANTOS, A. S.; ALVES, S. D. M.; FIGUEIREDO, F. J. C.; ROCHA NETO, O. G. da. **Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório**. Belém do Pará: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. 6 p. (Embrapa Amazônia Oriental. Comunicado técnico, 99). Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/402448>>.

SEBEI, K.; SAKOUHI, F.; HERCHI, W.; KHOUBA, M. L.; BOUKHCHINA, S. Chemical composition and antibacterial activities of seven *Eucalyptus* species essential oils leaves. **Biological Research**, v. 48, n. 7, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1186/0717-6287-48-7>.

SIGMA-ALDRICH. *Eucalyptus* oil. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w246603?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 07 maio 2019a.

SIGMA-ALDRICH. *Eucalyptus oil citriodora*. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w523402?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 07 maio 2019b.

SILVA, J.; ABEBE, W.; SOUSA, S. M.; DUARTE, V. G.; MACHADO, M. I. L.; MATOS, F. J. A. Analgesic and anti-inflammatory effects of essential oils of *Eucalyptus*. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 89, n. 2, p. 277-283, 2003. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jep.2003.09.007>.

SILVEIRA, A. C.; FERNANDES, M. **Estudo da composição do óleo essencial de 8 genótipos de *Eucalyptus* spp.** 2016. 31 f. Monografia - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SILVEIRA, A. C.; LAZZAROTTO, M.; SIQUEIRA, G. L. A.; LAZZAROTTO, S. R. S.; HORNUNG, P. S.; FERNANDES, M.; QUEIROZ, D. L.; MIGUEL, O. G. Thermal tool for evaluation of essential oils of *Eucalyptus* spp. susceptible and resistant to *Glycaspis brimblecombei*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 10.; CONGRESSO PAN AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4., 2016, São Paulo. **Trabalhos [...]**. [S.l.]: ABRATEC, 2016. 4 p.

- SIQUEIRA, G. L. A.; LAZZAROTTO, M.; FERNANDES, M.; SILVEIRA, A. C.; LAZZAROTTO, S. R. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; LACERDA, L. G.; QUEIROZ, D. L.; MIGUEL, O. G. Thermoanalytical evaluation of essential oils of the leaves from *Eucalyptus* spp susceptible and resistant to *Glycaspis brimblecombei*. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 5, p. 1-6, 2016. DOI: <http://doi.org/10.18362/bjta.v5.i1.1>.
- SUN, J. D-Limonene: safety and clinical applications. **Alternative Medicine Review**, v. 12, n. 3, p. 259, 2007.
- TAN, M.; ZHOU, L.; HUANG, Y.; WANG, Y.; HAO, X.; WANG, J. Antimicrobial activity of globulol isolated from the fruits of *Eucalyptus globulus* Labill. **Natural Product Research**, v. 22, n. 7, p. 569-575, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1080/14786410701592745>.
- VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. **Óleo essencial de eucalipto**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2003. 26 p. (Documentos florestais, 17).
- ZAHİ, M. R.; LIANG, H.; YUAN, Q. Improving the antimicrobial activity of d-limonene using a novel organogel-based nanoemulsion. **Food Control**, v. 50, p. 554-559, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.10.001>.
- ZHOU, L. J.; LI, F. R.; HUANG, L. J.; YANG, Z. R.; YUAN, S.; BAI, L. H. Antifungal activity of *Eucalyptus* oil against rice blast fungi and the possible mechanism of gene expression pattern. **Molecules**, v. 21, n. 621, p. 2-11, 2016. DOI: <http://doi.org/10.3390/molecules21050621>.